

Anode fundamental mode for cell of middle-temp. solid oxide fuel and preparation thereof

Publication number: CN1226090 (A)

Publication date: 1999-08-18

Inventor(s): CAO HUAQIANG [CN]; JIANG YI [CN]; LU ZIGUI [CN]

Applicant(s): DALIAN CHEMICAL PHYSICS INST [CN]

Classification:

- international: **H01M4/86; H01M4/88; H01M4/86; H01M4/88; (IPC1-7): H01M4/86; H01M4/88**

- European:

Application number: CN19981013759 19980212

Priority number(s): CN19981013759 19980212

Also published as:

 **CN1118879 (C)**

Abstract of CN 1226090 (A)

The anode base film of medium temp. solid oxide fuel cell is characterized by that said base film is a composite porous ceramic material compounded from NiO and YSZ, in which the weight percentage of NiO is 30-80%, average aperture is 30-60A, porosity is 30-50% and base film thickness is 0.5-5 mm. Said invention provies a high-strength, large-permeability and high-conductivity anode material, andthe YSZ film and cathode material are printed on the said anode material, so that it can reduce the working temp. of the cell to 800 deg.C so as to reduce the selective requirements for inorganic sealing and bipolar connection material. So that the solid oxide fuel cell can come into commercialization stage.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

H01M 4/86

H01M 4/88

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98113759.8

[43]公开日 1999 年 8 月 18 日

[11]公开号 CN 1226090A

[22]申请日 98.2.12 [21]申请号 98113759.8

[71]申请人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

[72]发明人 曹化强 江 义 卢自桂 阎景旺

[74]专利代理机构 中国科学院沈阳专利事务所

代理人 张 晨

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 中温固体氧化物燃料电池的阳极基膜及其制备

[57]摘要

一种中温固体氧化物燃料电池的阳极基膜,其特征
在于:该阳极基膜为以 NiO 和 YSZ 复合的多孔陶瓷材
料,其中 NiO 的重量占 30~80%,平均孔径为 30~
60Å,孔隙率为 30~50%,基膜厚度为 0.5~5mm。本发
明提供了一种高强度、大渗透率、高电导率的阳极材料,
在其上印刷 YSZ 薄膜和阴极材料,可使电池工作温度降
低至 800℃,从而降低了无机密封和双极连接材料的选
择要求,使得固体氧化物燃料电池进入商品化阶段。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种中温固体氧化物燃料电池的阳极基膜,其特征在於:该阳极基膜为以NiO和YSZ复合的多孔陶瓷材料,其中NiO的重量占30~80%,平均孔径为30~60 Å,孔隙率为30~50%,基膜厚度为0.5~5 mm。

2. 一种权利要求1所述中温固体氧化物燃料电池的阳极基膜的制备技术,其特征在於按下述步骤进行:

- 按成品需要称取120~360目的NiO粉和100 nm~100 μm的YSZ粉作原料,再以原料重的2~20%称取增孔剂;
- 上述物料充分混合压制成型;
- 在300~1350°C温度范围内常压升温烧结;
- 在含H₂ 5~50%的H₂+N₂气氛中常压,温度800~950°C,时间1~3小时还原处理。

3. 按权利要求2所述中温固体氧化物燃料电池的阳极基膜制备,其特征在於:在烧结过程中以10~30°C/min速率升温,各段温度及保温时间为300°C/2h,1000°C/1h,1350°C/2~6h,自然冷却至室温。

4. 按权利要求2所述中温固体氧化物燃料电池的阳极基膜制备,其特征在於:增孔剂选择为活性炭粉、碳黑、淀粉、甲基纤维素。

5. 在中温固体氧化物燃料电池的阳极基膜上依次印刷固体电解质YSZ,阴极材料制备中温固体氧化物燃料电池。

说明书

中温固体氧化物燃料电池的阳极基膜及其制备

本发明涉及固体氧化物燃料电池技术,特别提供了一种可用作中温固体氧化物燃料电池阳极的多孔陶瓷材料。

固体氧化物燃料电池(SOFC)是八十年代迅速发展起来的新型燃料电池技术。SOFC实际上是将化学能直接转化为电能的陶瓷装置。其中平板式SOFC制备方法往往是先制备氧化钇稳定氧化锆(YSZ)薄板,然后在YSZ薄板两面分别印刷多孔阳极、阴极膜而成的。这样由于使用YSZ薄板(厚度 $>150\text{ }\mu\text{m}$)从而要求其工作温度为 $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$,才能有效地降低由于YSZ电阻所造成的电池内阻,而 $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的工作温度对无机密封材料和双极连接材料要求则过于苛刻。而如果能够将电池的工作温度降至 800°C ,则材料的稳定性问题就容易解决得多,解决这一问题关键在于降低固体电解质的电阻。其有效途径是制备薄膜型YSZ固体电解质以取代板材YSZ。而这就要求有多孔陶瓷作为基底材料,从而制备出单电池的核心部件。

本发明的目的在于提供一种高强度、大渗透率、高电导率的阳极材料,在其上印刷YSZ薄膜和阴极材料,可使电池工作温度降低至 800°C ,从而降低了无机密封和双极连接材料的选择要求,使得固体氧化物燃料电池进入商品化阶段。

本发明提供了一种中温固体氧化物燃料电池的阳极基膜,其特征在于:该阳极基膜为以NiO和YSZ复合的多孔陶瓷材料,其中NiO的重量占 $30\sim 80\%$,平均孔径为 $30\sim 60\text{ }\text{\AA}$,孔隙率为 $30\sim 50\%$,基膜厚度为 $0.5\sim 5\text{ mm}$ 。

本发明还提供了上述中温固体氧化物燃料电池的阳极基膜的制备技术,其特征在于按下述步骤进行:

- 按成品需要称取 $120\sim 360$ 目的NiO粉和 $100\text{ nm}\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 的YSZ粉作原料,再以原料重的 $2\sim 20\%$ 称取增孔剂;
- 上述物料充分混合压制成型;
- 在 $300\sim 1350^{\circ}\text{C}$ 温度范围内常压升温烧结;
- 在含 H_2 $5\sim 50\%$ 的 H_2+N_2 气氛中常压,温度 $800\sim 950^{\circ}\text{C}$,时间 $1\sim 3$ 小时还原处理。

此外,在本发明烧结过程中,最好以 $10\sim 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温,各段温度及保温时间为 $300^{\circ}\text{C}/2\text{h}$, $1000^{\circ}\text{C}/1\text{h}$, $1350^{\circ}\text{C}/2\sim 6\text{h}$,自然冷却至室温。

本发明制备技术中,增孔剂可以选择为活性炭粉、碳黑、淀粉、甲基纤维素。

如果在本发明的中温固体氧化物燃料电池的阳极基膜上依次印刷固体电解质 YSZ, 阴极材料即可制备出中温固体氧化物燃料电池。

本发明制备多孔 Ni-YSZ 阳极基膜, 为中温 SOFC 提供了基底材料, 并且是良好的阳极材料。这一工艺使中温 SOFC 得以研制, 从而解决由于工作温度过高而限制了无机密封和双极连接材料的选择这一难题, 为中温 SOFC 商业化应用提供必备的阳极材料。

下面通过实施例详述本发明。

实例1: 所用 NiO 为 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 经 $150^\circ\text{C}/1\text{h}$, $300^\circ\text{C}/1\text{h}$, $500^\circ\text{C}/2\text{h}$, $800^\circ\text{C}/2\text{h}$ 程序烧结后研磨 (120~360 目) 而得。所用 YSZ 为商品粗粉。样品 NYSZ-12, 按比例 NiO: YSZ 粗粉: 淀粉 = (40wt%: 60wt%): 10(wt)% 混合均匀后, 干压成型 (20 MPa, 保压 2 分钟), 烧结温度为 1350°C , 保温时间为 2~6 小时。

NYSZ-12 多孔陶瓷性能表征

显气孔率	36%
烧成收缩率	16.38%
渗透率 ($\times 10^{-8} \text{m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$,)	3.7
电导率 ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	很小
机械强度 (公斤/ cm^2)	>600

实例2: 所用 NiO 为 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 经 $150^\circ\text{C}/1\text{h}$, $300^\circ\text{C}/1\text{h}$, $500^\circ\text{C}/2\text{h}$, $800^\circ\text{C}/2\text{h}$ 程序烧结后研磨 (120~360 目) 而得。所用 YSZ 为商品粗粉。样品 NYSZ-22, 按比例 NiO: YSZ 粗粉: 活性炭粉 = (50wt%: 50wt%): 10(wt)% 混合均匀后, 干压成型 (20 MPa, 保压 2 分钟), 烧结温度为 1350°C , 保温时间为 2~6 小时。

NYSZ-22 多孔陶瓷性能表征

显气孔率	36%
烧成收缩率	16.38%
渗透率 ($\times 10^{-8} \text{m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$,)	3.7
电导率 ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	88.5
机械强度 (公斤/ cm^2)	>600

实例3: 所用 NiO 为 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 经 $150^\circ\text{C}/1\text{h}$, $300^\circ\text{C}/1\text{h}$, $500^\circ\text{C}/2\text{h}$,

800℃/2h 程序烧结后研磨(120~360目)而得。所用YSZ为商品粗粉。样品NYSZ-32, 按比例NiO:YSZ粗粉:淀粉=(56wt%:44wt%):10(wt)%混合均匀后,干压成型(20MPa, 保压2分钟),烧结温度为1350℃,保温时间为2~6小时。

NYSZ-32 多孔陶瓷性能表征

显气孔率	44.6%
烧成收缩率	5.56%
渗透率($\times 10^{-8} \text{m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$)	6.7
电导率($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	554
机械强度(公斤/ cm^2)	>600

实例4: 所用NiO为 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)经150℃/1h, 300℃/1h, 500℃/2h, 800℃/2h 程序烧结后研磨(120~360目)而得。所用YSZ超细粉由化学共沉淀法制得:以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯), Y_2O_3 (99.99%)为原料,以氨水为沉淀剂。样品NYSZ-42, 按比例NiO:YSZ细粉:淀粉=(40wt%:60wt%):10(wt)%混合均匀后,干压成型(20MPa, 保压2分钟),烧结温度为1350℃,保温时间为2~6小时。

NYSZ-42 多孔陶瓷性能表征

显气孔率	41.9%
烧成收缩率	13.14%
渗透率($\times 10^{-8} \text{m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$)	7.8
电导率($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	277
机械强度(公斤/ cm^2)	>600

实例5: 样品NYSZ-52, 按比例NiO:YSZ细粉:碳黑=(40wt%:60wt%):10(wt)%混合均匀后,干压成型(20 MPa, 保压2分钟),烧结温度为1350℃,保温时间为2~6小时。

NYSZ-52 多孔陶瓷性能表征

显气孔率	43.1%
烧成收缩率	16.23%
渗透率($\times 10^{-8} \text{m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}$)	4.3
电导率($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	254
机械强度(公斤/ cm^2)	>600